

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317172

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C09K 3/10
C08G 59/22
C08G 59/68
G02F 1/1339

(21)Application number : 2001-123159

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : MURATA KAZUYUKI
KUDO MASARU
NIMOTO HARUKI**(54) SEALING MEDIUM RESIN COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sealing medium resin composition for liquid crystal displays which can very efficiently produce liquid crystal displays having high reliability.**SOLUTION:** The sealing medium resin composition for liquid crystal displays comprises (a) a bisphenol type epoxy resin, (b) an alicyclic epoxy resin composition, (c) a compound having an oxetane group, and (d) a cationic polymerization photoinitiator as the essential components.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-317172
(P2002-317172A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	L 2 H 0 8 9
			B 4 H 0 1 7
C 0 8 G 59/22		C 0 8 G 59/22	4 J 0 3 6
59/68		59/68	
G 0 2 F 1/1339	5 0 5	G 0 2 F 1/1339	5 0 5
		審査請求 未請求 請求項の数6	O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-123159 (P2001-123159)

(22) 出願日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 村田 和幸

群馬県高崎市中豊岡町38-1

(72) 発明者 工藤 勝

埼玉県与野市上落合6-11-10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置用シール材樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高い液晶表示装置を極めて効率的に製造し得る液晶表示装置用シール材樹脂組成物の提供。

【解決手段】 a) ビスフェノール型エポキシ樹脂、b) 脂環式エポキシ樹脂、c) オキセタン基を有する化合物及びd) 光カチオン重合開始剤を必須成分として含有する液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】a)ビスフェノール型エポキシ樹脂、b)脂環式エポキシ樹脂、c)オキセタン基を有する化合物及びd)光カチオン重合開始剤を必須成分として含有する液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【請求項2】成分a)がビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【請求項3】e)無機充填剤を配合してなる請求項1又は2記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【請求項4】成分c)の配合量が、成分a)、成分b)及び成分c)の合計量100重量部のうち5～50重量部であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【請求項5】成分d)がジアリールヨードニウム塩及び/またはトリアリールスルフォニウム塩である請求項1～4の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【請求項6】成分a)が40～60重量部、成分b)が20～40重量部、成分c)が10～40重量部、成分d)が成分a)～c)の合計量100重量部に対して1～10重量部である請求項1～6の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置用のシール材樹脂組成物に関し、詳細には液晶汚染性が低く、信頼性の高い液晶表示装置を効率的に製造し得るシール材樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から液晶表示装置の枠シール材（メインシール材）には高純度エポキシ樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂組成物が用いられ高い信頼性を得ている。この種の液晶表示装置製法としては、まず電極パターン及び配向膜等を施した一対の液晶用ガラス基板の一方に枠シール材をディスペンスあるいは印刷等の手段により一部が開口するように塗布し、他方のガラス基板で挟み込んだ後、加熱等によってシール材を硬化させ二枚のガラス基板を貼り合わせて液晶封入用セルを作製する。引き続き、このセルの一部の開口部から真空中において液晶を封入し、封入口をシールすることにより液晶表示装置を作成するのが一般的である。

【0003】しかし、従来から使用されている熱硬化型の液晶シール材については、硬化後の信頼性は高いものの、その硬化過程において150℃前後の温度で数時間保持するといった高温長時間の硬化条件が必要であり、エネルギー消費の面や生産速度の面で効率的でないばかりか、液晶に対しても負荷が大ききという問題を抱えている。また、この液晶封入口をシールするエンドシール材には、光硬化特有の低温・速硬化性を活かしアクリル

系樹脂を中心とするUV硬化型のシール材が主に使用されている。しかし、これらは硬化速度は速いものの残存するモノマーやイオン性物質による液晶への汚染性が高く、より接触面積の広いメインシール材には適用できないのが現状である。

【0004】近年、液晶表示装置に対する要求性能の高度化が進み、パネルの大型化、高品位化、高速応答性化、低電圧化等が要求されてきており、これに伴い使用される液晶もイオン性物質等の汚染物質や高温・高湿に対してよりセンシティブなものになりつつある。こうした液晶への負荷は電圧保持率の低下を招き表示不良を生じる原因となるため、シール材組成物にも高純度・低液晶汚染性、低温速硬化性を付与する必要が生じており、この課題解決に向けて開発が行われている。

【0005】液晶表示装置は機能面の検討に加えて、製造面においても液晶表示パネルの生産効率を飛躍的に高めるために、封入口から液晶を吸い込む方式から液晶を直接基板に滴下する（液晶滴下方式）製造法が検討されている。

【0006】液晶滴下方式とは、前述の一般的な液晶表示装置の作成工程において、電極パターン及び配向膜等を施した一対の液晶用ガラス基板の一方に枠シール材をディスペンスあるいは印刷等により塗布する工程自体は同じであるが、この際に一部を開口させることなく、完全に閉ざされた形に塗布する点が異なり、設けられた堰の中に真空中で直接液晶を滴下し、他方のガラス基板で液晶を挟み込んだ後、UV照射や加熱等によってシール材を硬化させることにより極めて効率的に液晶表示装置を作製する方式である。この方式では液晶を一気に滴下するため、液晶封入時間が極めて速まると同時に開口部が設けられていない為、封入口をシールする必要は無く、製造面で非常に効率が高まる。

【0007】これまでの方式では、シール材が硬化した後で液晶を封入していたため、シール材には主に硬化後の信頼性が要求されてきたが、液晶滴下方式では未硬化のシール材が直接、しかも広範囲で液晶と接触する為、シール材にはこれまで以上に高い性能が要求される。特に、この液晶滴下方式では硬化後の信頼性保持はもちろんのこと、未硬化状態におけるシール材の液晶に対する汚染性が極めて重要な課題となる。

【0008】例えば、特開平5-295087公報には、水可溶イオン性物質の含有量がイオン伝導度で40 μ S/cm以下である液晶表示装置の枠シール剤組成物が提案されているが、この値は硬化前または硬化後の樹脂から水可溶性イオン物質を抽出した抽出水のイオン伝導度であり、未硬化状態の樹脂組成物が液晶に与える汚染性を直接表したものではない。

【0009】また、特開平7-56178公報には液晶注入口封止材（エンドシール材）として硬化前の比抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の液状封止剤が提案されて

いるが、現在の高性能液晶の枠シール材に適用する場合には、この値は全く不十分である。すなわち、これまでの液晶表示装置用枠シール材の開発のターゲットは、主に硬化後の物性・信頼性の向上に向けられており、未硬化樹脂についての検討はあまりなされていない。こうしたことから、前述の液晶滴下方式に十分対応可能なシール材はまだ開発されていないのが実状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで、前述の液晶滴下方式にも対応可能なレベルの高純度で、未硬化状態においても液晶に対する汚染性が低く、作業性が良く、低温速硬化性で、尚かつシール材に本来要求される硬化後の接着性・耐熱性・耐湿性等の諸物性を満足するような液晶シール材の開発が待ち望まれている。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記のような液晶汚染が生じる原因は、シール材が液晶に接することで何らかの汚染成分が溶出し、液晶の比抵抗値、電圧保持率、液晶相転移温度を低下させる等の悪影響を及ぼし、結果として配向不良や色むら等の表示不良を引き起こすと推察される。中でも、最近の高性能液晶の比抵抗値が $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーであるのに対して、従来の液晶シール材の未硬化状態における比抵抗値は約 $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることから、シール材の比抵抗値は液晶汚染性に大きな影響を与えていると考えられる。そこで、本発明者らは前記課題を解決すべく、シール材樹脂組成物の未硬化状態における比抵抗値を液晶の比抵抗値に近づけることを目標に鋭意研究を重ねた。

【0012】その結果、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いることにより、液晶汚染性が極めて低く、作業性に優れ、紫外線等の活性エネルギー線で容易に低温速硬化し、更に硬化物の接着性や耐熱性、耐湿性等も良好で液晶滴下方式にも十分対応可能な高信頼性の液晶表示装置用シール材樹脂組成物を開発することに成功した。驚くべきことには、本発明の樹脂組成物は高純度化のために特に精製すること無しでも比抵抗値が極めて高いレベルであることを見出した。従って、更に高純度を要求される場合でも簡単な高純度化処理を行えばよく、極めて容易に高純度なシール材が得られる。

【0013】本発明は、エポキシ樹脂とオキセタン樹脂を一定の割合で混合すると、各々の単独の場合よりも、光カチオン重合速度が増し、速硬化が可能となると共に、反応が十分進行するという公知の事実に加えて、光カチオン開始剤を含む組成物の配合比を検討しシール材全体の未硬化状態における比抵抗値をこれまでになく大幅に上げることで、あらゆる液晶に対する負荷を減らし、尚かつシール材に本来必要な性能を併せ持たせることによって達成された。

【0014】即ち、本発明は、(1) a) ビスフェノール

ル型エポキシ樹脂、b) 脂環式エポキシ樹脂、c) オキセタン基を有する化合物及びd) 光カチオン重合開始剤を必須成分として含有する液晶表示装置用シール材樹脂組成物、(2) 成分a) がビスフェノールA型エポキシ樹脂である上記(1)記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物、(3) e) 無機充填剤を配合してなる上記

(1)又は(2)記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物、(4)成分c)の配合量が、成分a)、成分b)及び成分c)の合計量100重量部のうち5～50重量部であることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物、

(5)成分d)がジアリールヨードニウム塩及び/またはトリアリールスルフォニウム塩である上記(1)～

(4)の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物、(6)成分a)が40～60重量部、成分b)が20～40重量部、成分c)が10～40重量部、成分d)が成分a)～c)の合計量100重量部に対して1～10重量部である上記(1)～(6)の何れか1項に記載の液晶表示装置用シール材樹脂組成物を提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の液晶表示装置用シール材樹脂組成物は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、オキセタン基を有する化合物を混合し、これに光カチオン重合開始剤を添加、必要に応じて増感剤やその他の添加剤、無機充填剤等を混合、均一分散化する事により容易に得ることができる。この際、シール材を塗布する形態に合わせて作業性を良くする為に、組成物の粘度を調整することが好ましい。粘度の範囲は、例えばE型粘度計を使用し25℃下で測定した粘度として、数万～数百万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であり、数万～数十万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ が好ましい。粘度調整は使用する樹脂の分子量、配合割合を変えたり、粘度調整剤を使用したりすること等によって行うことができる。

【0016】個々の樹脂あるいは化合物は予め高純度なものをそのまま使用することが好ましいが、比抵抗値が 10^{12} ($\Omega \cdot \text{cm}$) オーダー以上になるまで樹脂を精製しても良い。この場合の精製法は水洗、活性炭処理、カラムクロマトグラフィーによる精製等、一般的な手法が採用され特に限定されない。こうすることによって表示不良を引き起こす原因である液晶の比抵抗値低下を抑制し信頼性の高い液晶シール材を容易に得ることができる。本発明のシール材樹脂組成物は、ディスペンス法、印刷法等により表示基板上に塗布した後、活性エネルギー線を照射し硬化させるという通常の液晶表示パネル作成方法及び前述の液晶滴下方式に対応できる。

【0017】また、本発明のシール材樹脂組成物はUVをはじめとする活性エネルギー線照射のみでも十分硬化し使用に耐えうるが、更に十分な信頼性を得る目的で、50～120℃程度の比較的低温で数分～1時間程度加

10

20

30

40

50

熱することは好ましい。こうした緩やかな硬化条件下、センシティブな液晶に負荷あるいは汚染を与えることのない本発明の高純度シール材を使用することにより、表示不良等を長期にわたり生じさせない高信頼性の液晶表示装置を得ることができる。以下に本発明を詳細に説明する。

【0018】前述の成分a)、すなわちビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましいが、特にこれらに限定されない。できる限り高純度タイプのビスフェノール型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂はエポキシ当量が通常180~3000g/eq程度のものが使用できるが、180~900g/eq程度のものが好適に使用される。

【0019】尚、ビスフェノール型エポキシ樹脂は一種類に限定されず、粘度や作業性を調整するために、エポキシ当量や分子量の異なる樹脂を2種類以上併用しても良い。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、市販のRE-310S、RE-410S（日本化薬（株）製）、エポミックR301（三井石油化学（株）製）、エピクロン850S（大日本インキ化学工業（株）製）等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、RE-304S、RE-404S（日本化薬（株）製）、エピコート807（ジャパンエポキシレジン（株）製）、アデカレジンEP4900（旭電化工業（株）製）等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0020】前述の成分b)、すなわち脂環式エポキシ樹脂としては、セロキサイド2021A（ダイセル化学工業（株）製）、ERL4221（UCC社製）、またビスフェノールA型エポキシ樹脂の水添化合物である、アデカレジンEP4080等が挙げられるが、これらに特に限定されず、市販の脂環式エポキシ樹脂が使用できる。保存安定性の面からはセロキサイド2021Aが特に好ましい。

【0021】前述の成分c)、すなわちオキセタン基を有する化合物としては、ピフェニルジオキセタン（BPDO、宇部興産（株）製）、キシリレンジオキセタン（XDO、商品名：OXI-121、東亜合成（株）製）等が挙げられるが、一般に知られているエポキシ樹脂のオキシラン環の全部あるいは一部をオキセタン環に置換した化合物であれば特に限定されず、樹脂組成物の粘度設定により使い分けることができ、1種類あるいは2種類以上を併用しても良い。

【0022】上記の必須3成分の配合比率は、所望の粘度設定により大きく異なるが、3成分の合計量100重量部の内、成分a)は通常30~80重量部、好ましくは40~60重量部、成分b)は通常10~50重量

部、好ましくは20~40重量部、成分c)は通常5~50重量部であるが、反応性及び硬化性の面から好ましくは10~40重量部である。

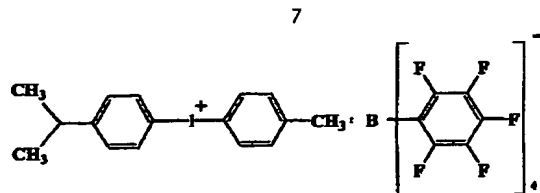
【0023】成分a)~c)は、単独であるいは2種類以上混合してトルエン等の有機溶剤に溶かし、活性炭処理、アルミナカラム処理、水洗処理等を施しても良い。尚、精製処理の際、溶剤が残らないようにすると共に、水分が残らないよう十分乾燥することが必須である。精製方法については特にこれらに限定されず、分子蒸留等一般的な方法が採用できる。

【0024】上記の成分d)、すなわち光カチオン重合開始剤については、活性エネルギー線照射によって、効率的にカチオンを発生するものであれば特に限定されず、公知の光カチオン重合開始剤が使用できるが、特に芳香族オニウム塩が好適に使用される。例えば、SbF₆⁻、SbF₄⁻、BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、BCF₃⁻、BCF₂H₂（CF₃）₂等のアニオン成分と、ヨウ素、イオウ、窒素、リンなどの原子を含む芳香族カチオンとからなる芳香族オニウム塩が挙げられる。これらの内、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩が特に好ましい。

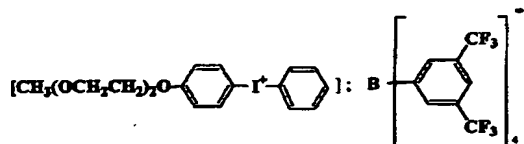
【0025】具体的には、下記式1~4に示すような化合物が挙げられる。中でも式1及び2に示すジアリールヨードニウム塩が特に好ましい。また、これらの光カチオン開始剤は1種類でも2種類以上併用しても構わないが、純度の良い物を使用することが好ましく、純度が悪い場合には一般的精製法で高純度化して使用することが好ましい。

【0026】

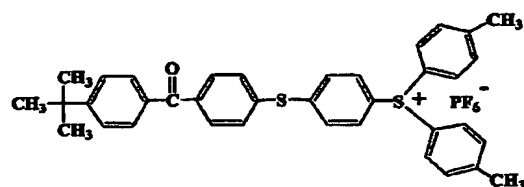
【化1】



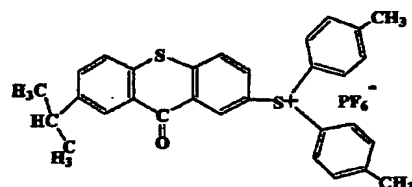
式1



式2



式3



式4

【0027】成分d)の配合量は成分a)～c)の合計量100重量部に対して通常0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～7重量部である。

【0028】上記成分a)～d)までの必須成分を使用することにより、未硬化状態の樹脂組成物の比抵抗値は通常 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になるが、更に高純度が要求される場合は、前述の様に各成分を精製することにより、未硬化状態の比抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上という、ほぼ液晶の比抵抗値と同等の組成物を得ることもできる。

【0029】本発明は上記成分a)～d)の必須成分に加えて、更に成分e)無機充填剤を配合しても良い。無機充填剤としては、通常シール材等電子材料に使われている物が使用でき、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、チタニア、炭酸カルシウム等の破碎状、球状等の微粒子が挙げられ、特に限定されないが、可能な限り高純度であることが好ましい。純度が低い場合は、純水で洗浄を繰り返す等の精製を行い高純度化処理する。その際、加熱乾燥を行って水分を完全に除去することが好ましい。成分e)は、成分a)～d)の合計量100重量部に対して0～100重量部の範囲で

使用され、2種類以上配合しても良い。

【0030】更に本発明の樹脂組成物には前述の成分に加えて、光増感剤、粘度調整剤、接着力向上剤、シランカップリング剤、添加剤、所定のギャップを出すためのスペーサー、イオンキャッチャー、顔料等を配合してもよい。この際、樹脂組成物の比抵抗値を $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に下げないようにするのが好ましい。

【0031】光増感剤としては、クリベロ(Crivello)のAdv.in polymer Sci.,62,1(1984)に記載の典型的な光増感剤が挙げられるが、これらに限定されず光増感作用を有する公知の増感剤が1種類あるいは2種類以上併用して使用できる。具体的には、例えばチオキサントン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。粘度調整剤としては、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体の変性オリゴマー、ノボラック型エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂(例えば、ダップ:ダイソー(株)製)等が挙げられる。接着力向上剤としては、アクリル系コアシェル微粒子(F351)(日本ゼオン(株)製)が、シランカップリング剤としては、エポキシシラン、ビニルシラン、アミノシラン等が挙げられる。

【0032】スペーサーとしては、所定のサイズに調整されたグラスファイバー、ポリマービーズ等が挙げられる。イオンキャッチャーとしては、DHT-6(協和化学工業(株)製)等が、顔料としてはチタンブラック等が挙げられる。上述の成分a)～e)以外の成分の配合量は、成分a)～c)の合計量100重量部に対して通常0.1～5重量部の範囲内で選ばれる。

【0033】本発明の液晶表示装置用シール材樹脂組成物は、未硬化状態における比抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。この比抵抗値は例えば、次のようにして測定できる。

<比抵抗測定方法>まず、測定しようとする液(液晶又はシール材)にスペーサーとして4 μm のポリマービーズを0.2重量%程度添加して良く混合する。この液を幅7mmのクロムメッキを施したガラス基板に塗布し、4点に同じくスペーサーを添加したUV硬化樹脂を塗布する。続いて、同様にクロムメッキを施したもう一枚のガラス基板をクロスするように貼り合わせ、クランプで圧着する。そこに高圧水銀ランプの光を照射し、UV硬化樹脂を光硬化させ4 μm のギャップを保つように二枚のガラス基板を固定する。こうして得られた、試験サンプルの交差するクロム部分に鱗口クリップを取り付け電圧をかけて通電させ、超高抵抗測定器(R8340、(株)アドバンテスト製)で比抵抗値を測定する。例えば、4分経過して抵抗値が安定したところで、値を読みとり比抵抗値とするといった方法で測定できる。

【0034】尚、本発明のシール材樹脂組成物は均一組成にして使用することが好ましく、各成分を十分混合した後、三本ロール等で混練し、更に均一化させることが

好ましい。また、組成物中に残留する凝集物を除去するために、フィルター等によりろ過を行うことも好適である。

【0035】こうして得られる本発明のシール材樹脂組成物は前述のような従来の液晶表示装置の作成方法及び液晶滴下方式に対応可能である。従来の方法を例に採ると、ガラス基板上にディスペンスあるいは印刷によって本発明のシール材を塗布し、対となるガラス基板を対向させて加圧下で紫外線等の活性エネルギー線を3000 mJ/cm²程度の光量を照射し、本発明のシール材を硬化させることによって液晶セルを簡単に得ることが可能である。尚、液晶滴下方式においても、同様の硬化条件で良い。

【0036】活性エネルギー線としては紫外線、X線、電子線等が挙げられ、特に限定されないが、工業的には安価な装置を使用できることから紫外線を利用することが好ましい。紫外線の光源としては、加圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられるが、これらに限定されず様々なものを使用することができる。また、照射光量は、1000~6000 mJ/cm²程度であり、2000~4000 mJ/cm²で十分である。

【0037】本発明のシール材はこのままでも十分な接着力等の性能を発揮するが、更に長期の信頼性を向上させるために、活性エネルギー線照射後に引き続いて加熱硬化を行うことも好適である。加熱温度は50~120℃の比較的低温で十分であり、加熱時間は数分~1時間程度で十分である。

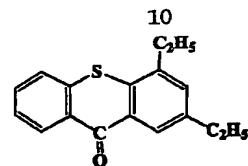
【0038】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0039】実施例1

成分a)であるビスフェノールA型エポキシ樹脂としてRE-301S(日本化薬(株)製:エポキシ当量182 g/eq)を30重量部とエポミックR301(三井石油化学(株)製:エポキシ当量約500 g/eq)を10重量部用い、成分b)である脂環式エポキシ樹脂として商品名:セロキサイド2021A(ダイセル化学(株)製)を30重量部、成分c)であるオキセタン基を有する化合物として、BPDO(ビスフェニルジオキセタン:宇部興産(株)製)30重量部、及びシランカップリング剤(エポキシシラン サイラエースS510:チッソ(株)製)1重量部を70℃に加熱して良く混合した。室温まで冷却した後、成分d)である光カチオン開始剤として、ジアリールヨードニウム塩(式1)(RHODORSIL PHOTINIATOR 2074, RHODIA CHIMIE社製)を3重量部、及び光増感剤としてジエチルチオキサントン(式5)(商品名:DET-X-S, 日本化薬(株)製)を2重量部添加して遮光下で60℃に加熱攪拌、溶解させた。

【化2】



式5

【0040】溶解後、更に接着力向上剤としてアクリル系コアシェル微粒子(商品名:F351、日本ゼオン(株)製)を1.5重量部添加して、70℃で1時間加熱混合した。引き続き、成分e)である無機充填剤として、合成シリカ(クリスタライト1-FF:(株)龍森製)を20重量部、アルミナ(CR-85:Baikowski Japan 社製)を30重量部添加混合した後、三本ロールにて混練し、645メッシュの金網を用いて加圧下でろ過した。こうして、粘度約7万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(A)を得た。尚、粘度はE型粘度計を用い、25℃、回転数5rpmで測定した(以下同様)。

【0041】実施例2

実施例1において、成分a)としてRE-310Sの代わりに、エポキシ当量約250 g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂を用い、成分c)として、BPDOの代わりにキシリレンジオキセタン(商品名:XDO、東亜合成(株)製)を用いた以外は、実施例1と同様にして、粘度約5万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(B)を得た。

【0042】実施例3

実施例1において成分b)としてセロキサイド2021Aの代わりに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の水添化合物(アデカレジンEP4080:旭電化(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして、粘度約5万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(C)を得た。

【0043】実施例4

実施例1において成分e)を使用しなかった以外は実施例1と同様にして粘度約2万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(D)を得た。

【0044】実施例5

実施例1において、成分a)としてRE-310S、30重量部の代わりに、エポキシ当量約400 g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂40重量部を用い、エポミックR-301を使用しなかった以外は実施例1と同様にして、粘度約15万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(E)を得た。

【0045】実施例6

実施例1において、成分a)のとしてエポミックR301の配合量を10重量部から20重量部に変え、成分c)のBPDOの配合量を20重量部とした以外は実施例1と同様にして、粘度約20万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(F)を得た。

【0046】実施例7

実施例1において、粘度調整剤としてアクリル系樹脂

(商品名：ダップ、ダイソー(株)製)2重量部添加した以外は、実施例1と同様にして粘度約15万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(G)を得た。

【0047】実施例8

実施例1において、成分a)~c)を混合し、これを精製したものを用いた以外は実施例1と同様にして粘度約7万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(H)を得た。尚、精製は以下のようにして行った。混合樹脂をトルエンに溶解して、分液ロートを用いて約60℃に加温した純水にて洗浄を5回繰り返し、トルエン相を分離した後、トルエン相に活性炭を3重量%添加して60℃にて加熱攪拌後、活性炭をろ過により除去し、トルエン相を減圧下で加熱濃縮することによって精製した。

【0048】実施例9

実施例1において、成分d)として式1で示されるヨードニウム塩に代えて式2で示されるヨードニウム塩を使用した以外は実施例1と同様にして粘度約7万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(I)を得た。

【0049】実施例10

実施例6において、成分d)として式1で示されるヨードニウム塩に代えて式3で示されるスルフォニウム塩を用いた以外は実施例6と同様にして粘度約20万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(J)を得た。

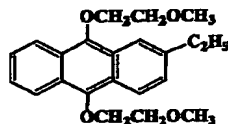
【0050】実施例11

実施例1において、成分c)として、BPDOからPNOX(フェノールノボラック型オキセタン化合物：昭和電工(株)製)に代え、成分d)として式1で示されるヨードニウム塩に代えて式4で示されるスルフォニウム塩を用いた以外は実施例1と同様にして粘度約30万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(K)を得た。

【0051】実施例12

実施例1において、成分d)として式1で示されるヨードニウム塩3重量部を7重量部に増やし、光増感剤として式5で示したDET-X-Sの代わりに、式6で示される増感剤を用いた以外は実施例1と同様にして粘度約7万Pa・sの本発明のシール材樹脂組成物(L)を得た。

【化3】



式6

【0052】試験例

実施例1~12で得られたシール材(A)~(L)の比抵抗値を以下のようにして測定した。結果を表1に示す。

比抵抗値測定方法：得られた未硬化の各シール材に4μmの粒径を持つポリマービーズを0.2重量%加えた

後、四隅にUV接着剤を塗布した比抵抗測定用ガラス・クロム基板の中心に1滴落とし、もう一枚の基板を直交させて挟み込んでギャップを出し、クリップで固定した。この比抵抗試験体の四隅にUVを照射して接着剤を硬化させた後、直交する二枚のガラス・クロム基板のクロム部分を鉗口クリップで挟み、10Vの電圧をかけた後、240秒後の比抵抗値を測定した。尚、この際にクロム基板が交差している部分のシール材には光が照射されない為、シール材の未硬化状態における比抵抗値を測定することができる。

【0053】

【表1】

表1

実施例	比抵抗値 (Ω・cm)
実施例 1 A	3.6×10 ¹²
実施例 2 B	7.5×10 ¹²
実施例 3 C	8.9×10 ¹²
実施例 4 D	5.2×10 ¹²
実施例 5 E	1.4×10 ¹²
実施例 6 F	7.7×10 ¹²
実施例 7 G	8.3×10 ¹²
実施例 8 H	9.6×10 ¹²
実施例 9 I	7.7×10 ¹²
実施例 10 J	8.4×10 ¹²
実施例 11 K	2.8×10 ¹²
実施例 12 L	1.5×10 ¹²

【0054】参考例

市販の低電圧駆動用液晶(Z)につき、前述のシール材の比抵抗値を測定した方法と同様にして液晶の比抵抗値を測定した。また、液晶相転移温度を示差走査型熱量計(DSC)を用いて、昇温速度2℃/minで測定した。結果を表2に示す。

【0055】試験例12

実施例1で得られたシール材(A)1gを10mlのガラス製のサンプル瓶に入れ、前述の液晶(Z)1gを加え室温下で30分静置したのち、液晶層の一部(Z-A)を取り出し、参考例と同様にして比抵抗値及び液晶相転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0056】試験例13

実施例6で得られたシール材(F)1gを10mlのガラス製のサンプル瓶に入れ、前述の液晶(Z)1gを加え、50℃で30分静置したのち、3000mJ/cm²のUV照射を行った後、更に85℃で30分加熱した。その後、液晶相の一部(Z-F)を取り出し参考例と同様にして比抵抗値及び液晶相転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0057】試験例14

実施例8で得られたシール材(G)1gを10mlのガラス製のサンプル瓶に入れ、前述の液晶(Z)1gを加え、50℃で30分静置したのち、超音波で5分処理した後、3000mJ/cm²のUV照射を行った。更に、120℃で1時間加熱を行った後、液晶相の一部(Z-G)を取り出し参考例と同様にして比抵抗値及び液晶相転移温度を測定した。結果を表2に示す。

【0058】

* * 【表2】

表2

参考例	Z	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	液晶相転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)
参考例1	Z-A	2.8×10^{13}	77.0
実施例12	Z-A	2.3×10^{13}	76.8
実施例13	Z-F	1.8×10^{12}	76.4
実施例14	Z-G	7.8×10^{12}	72.9

【0059】試験例15

実施例1で得られたシール材(A)に5 μm のガラスファイバーをスペーサーとして1重量%添加し、ガラス基板上に1.5mm角のガラスチップを貼り付け、3000mJ/cm²のUV照射を行った。得られた試験体(M)をボンドテスター(SEISHIN TRADING社製)を用いて、

【0060】試験例16

実施例1で得られたシール材(A)に5 μm のガラスファイバーをスペーサーとして1重量%添加し、ガラス基板上に1.5mm角のガラスチップを貼り付け、3000mJ/cm²のUV照射を行った後、引き続き85 $^{\circ}\text{C}$ で30分加熱して後硬化させた。得られた試験体(N)を試験例15と同様にして常態接着強度を測定した。結果を表3に示す。

【0061】試験例17

試験例15と同様にして得られた試験体(M)をブレッシャー装置を用いて加圧下121 $^{\circ}\text{C}$ で20時間静置した後、試験例15と同様にして耐湿接着強度を測定した。結果を表3に示す。

【0062】試験例18

試験例16と同様にして得られた試験体(N)を試験例17と同様にして耐湿接着強度を測定した。結果を表3に示す。

【0063】試験例19

試験例15においてガラス基板をITO(インジウムスズオキサイド)基板に、ガラスチップをITOチップに変えた以外は試験例15と同様にして、ITO-ITOの接着強度を測定した。結果を表3に示す。

※

表4

実施例	膨張係数	ガラス転移温度T _g ($^{\circ}\text{C}$)	吸水率 (%)
21	2.2×10^{-5}	131	—
22	—	—	1.2

【0069】試験例23

実施例6で得られた本発明のシール材(F)を用いてガラス基板上に幅約1mmの線を長方形にディスペンスし、その堰の中に液晶(Z)を滴下し、室温下で1晩静置した。翌日、ディスペンスしたシール材の線を目視で観察したところ、シール材は液晶相に溶け出すことなく約1mmの幅のままで形を保っていた。また、設けられた堰から液晶が流れ出ることもなかった。

【0070】

【発明の効果】本発明の液晶表示装置用シール材樹脂組

※【0064】試験例20

試験例15においてガラス基板をクロム基板に、ガラスチップをITOチップに変えた以外は試験例15と同様にして、クロム-ITOの接着強度を測定した。結果を表3に示す。

【0065】試験例21

実施例1で得られたシール材(A)を、PETフィルムを貼り付けたガラス基板上に塗布し、約0.1mmの厚さに延ばした。次にUV光を3000mJ/cm²照射した後、90 $^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱し硬化フィルムを得た。フィルムを所定の大きさにカットし熱機械分析機(TMA:理学(株)製)にて、昇温速度2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で弾性率を測定し、傾きから膨張係数(α)を、変曲点からガラス転移温度を求めた。結果を表4に示す。

【0066】試験例22

試験例21で得られた硬化フィルムを用いて、煮沸水中に5時間浸漬させ、次式から吸水率(%)を求めた。結果を表4に示す。

吸水率(%) = (吸水後の重量 - 吸水前の重量) / 吸水前の重量 $\times 100$

【0067】

【表3】

実施例	常態接着強度(Mpa)	耐湿接着強度(Mpa)
15	35	—
16	67	—
17	—	31
18	—	48
19	40	—
20	24	—

【0068】

【表4】

成物は、未硬化状態における比抵抗値が、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、液晶と接触させても形が崩れ難く殆ど相溶しない上に、液晶の比抵抗値及び相転移温度を殆ど低下させることの無い極めて液晶汚染性の低い高純度なシール材を与える。また、3000mJ/cm²程度の低光量で短時間のうちに硬化して、高い接着強度を発現し、更に必要に応じて後加熱を行う場合にも、比較的低温短時間で行えるので、液晶への負荷も小さく、また生産面においても著しい効率化を測ることができる。一方、本発明の樹脂組成物は本来シール材に要求され

る、接着性・耐熱性・吸水率等の硬化後の諸物性も極めて良好であり、更に耐湿強度も十分である為、長期にわたって信頼性の高い液晶表示装置を製造するにあたり極めて有用なものである。このように本発明の液晶表示装置用シール材樹脂組成物は作業性・汚染性・信頼性共に＊

＊良好で、特に未硬化状態における汚染性が極めて低いことから、これまでのシール材では対応できなかった液晶滴下方式による液晶表示装置の作製にも対応可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 新本 昭樹
埼玉県与野市鈴谷7-6-2-906

Fターム(参考) 2H089 MA04Y NA22 NA44 NA45
NA49 PA16 QA12
4H017 AA04 AA31 AB08 AC08 AD06
AE04 AE05
4J036 AB01 AB07 AD08 AD21 AJ08
DB30 FA03 FA05 FA11 GA22
GA24